



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002053805 A**(43) Date of publication of application: **19.02.02**

(51) Int. Cl.

**C09D183/08**  
**C08G 77/24**  
**C08G 77/26**  
**C08G 77/28**  
**C08G 77/46**  
**C09D 5/00**  
**C09D 5/16**

(21) Application number: **2000237490**(22) Date of filing: **04.08.00**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **MATSUMURA KAZUYUKI**  
**YAMATANI MASAOKI**  
**ASAI MITSUO**  
**SATO KAZUHARU**

**(54) COATING FILM FORMING COMPOSITION**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a coating film forming composition excellent in adhesiveness to various substrates such as glass, ceramics, metals, plastics and the like, scratch resistance, weatherability, antifouling properties, water repellency and reflection preventing properties and capable of effectively forming a transparent hardened coating film having a low refractive index, suitably used as an outer paint requiring weatherability, a hard coat material, a

moisture-protecting coat material and a reflection preventing material and especially useful as a coating material for constituting optical parts by coating a transparent base such as glass, plastics and the like.

**SOLUTION:** This coating film forming composition contains a fluoroorganopolysiloxane resin obtained by hydrolyzing and condensing 100 pts.wt. of a fluorinated alkyl group-containing alkoxysilane or a mixture of the fluorinated alkyl group-containing alkoxysilane compound with a silane compound with 200-2000 pts.wt. of water.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53805

(P2002-53805A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 183/08		C 0 9 D 183/08	4 J 0 3 5
C 0 8 G 77/24		C 0 8 G 77/24	4 J 0 3 8
77/26		77/26	
77/28		77/28	
77/46		77/46	
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 25 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-237490 (P2000-237490)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成12年8月4日 (2000.8.4)	(72) 発明者	松村 和之 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	山谷 正明 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被膜形成用組成物

## (57) 【要約】

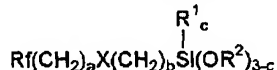
【解決手段】 フッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物又はこのフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物とシラン化合物との混合物100重量部に対し、水200～2,000重量部の比率で加水分解・縮合反応して得られるフロロオルガノポリシロキサン樹脂を含有することを特徴とする被膜形成用組成物。

【効果】 本発明の組成物によれば、ガラス、セラミックス、金属及びプラスチックなど各種基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、防汚染性、撥水性、反射防止性能に優れ、屈折率が低くて透明な硬化被膜を効率的に形成することができる。本発明の組成物は、耐候性を必要とする外装用塗料、ハードコート材、防湿コート材、反射防止コート材として好適に用いることができ、ガラス、プラスチックなどの透明な基材を被覆して光学部品を構成するコート材として特に有用である。

1

## 【特許請求の範囲】

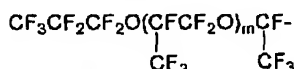
【請求項1】 下記一般式(1)で示されるフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物又はこの式(1)のフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物と下記一般式(2)で示されるシラン化合物との混合物100重\*



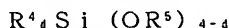
(式中、R fは、

## 【化2】

$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  又は



(nは1～20の整数、mは1以上の整数)で表されるエーテル結合を1個以上含んでもよいポリフルオロ\*



(式中、 $\text{R}^4$ は炭素数1～10の有機基、 $\text{R}^5$ は炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシアルキル基又はアシル基を示す。dは0～3の整数である。)

【請求項2】 水がpH1～7であることを特徴とする請求項1記載の被膜形成用組成物。

【請求項3】 上記一般式(1)で示されるフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物又はこの式(1)のフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物と上記一般式(2)で示されるシラン化合物との混合物を含むフッ素系溶媒中で加水分解・縮合反応して得られるフロロオルガノポリシロキサン樹脂を含有することを特徴とする被膜形成用組成物。

【請求項4】 含フッ素系溶媒が非プロトン性含フッ素溶媒又はプロトン性含フッ素溶媒であることを特徴とする請求項3記載の被膜形成用組成物。

【請求項5】 含フッ素系溶媒が非プロトン性含フッ素溶媒とプロトン性含フッ素溶媒の混合溶媒であることを特徴とする請求項3記載の被膜形成用組成物。

【請求項6】 一般式(2)に示される $\text{R}^4$ の少なくとも1つがアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する有機基であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の被膜形成用組成物。

【請求項7】 一般式(2)の化合物がメチルトリアルコキシシラン又はテトラアルコキシシランであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の被膜形成用組成物。

【請求項8】 硬化被膜の屈折率が1.42以下であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載の被膜形成用組成物。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれか1項記載の被膜形成用組成物の硬化被膜を有することを特徴とする防汚染性及び撥水性に優れた保護被膜を有する物品。

2

\*量部に対し、水200～2,000重量部の比率で加水分解・縮合反応して得られるフロロオルガノポリシロキサン樹脂を含有することを特徴とする被膜形成用組成物。

## 【化1】

(1)

※アルキル基を示し、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}$

10  $\text{R}^3-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}^3-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 又は $\text{SO}_2\text{NR}^3-$ ( $\text{R}^3$ は水素原子又は炭素数1～8のアルキル基)の1種又は2種以上の結合基を示し、 $\text{R}^1$ は炭素数1～4のアルキル基、 $\text{R}^2$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。aは0～3の整数、bは1～3の整数、cは0又は1である。)

(2)

【請求項10】 請求項1乃至8のいずれか1項記載の被膜形成用組成物の硬化被膜を有することを特徴とする反射防止性に優れた反射防止用物品。

【請求項11】 屈折率が1.65以上となる高屈折率層と、請求項1乃至8のいずれか1項記載の被膜形成用組成物の硬化被膜とが表面に積層されたことを特徴とする請求項10記載の反射防止性に優れた反射防止用物品。

【請求項12】 高屈折率層中に金属酸化物ゾルを含有することを特徴とする請求項11記載の反射防止性に優れた反射防止用物品。

【請求項13】 高屈折率層が、アルコキシシリル基を含有するアクリル系及び/又はビニル系単量体と共重合可能な他の単量体との有機共重合体を含有し、この共重合体中のアルコキシシリル基を含有するアクリル系及び/又はビニル系単量体の比率が0.1～50重量%であることを特徴とする請求項11又は12記載の反射防止性に優れた反射防止用物品。

【請求項14】 更に、高屈折率層が一分子内に窒素原子及びアルコキシシリル基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項13記載の反射防止用物品。

## 【発明の詳細な説明】

40 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は被膜形成用組成物に関し、更に詳しくは、各種基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、撥水性、防汚染性及び指紋付着防止性に優れ、屈折率の低い透明な硬化被膜を効率よく形成することができる被膜形成用組成物及びこの組成物の硬化被膜が形成された物品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、例えば外装用塗料による塗膜、ハードコート膜、防湿コート膜、反射防止コート膜などのポリマー被膜には、基

材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、撥水性、防汚染性、低屈折率性など、諸特性が要求される。

【0003】最近では、建築外装用塗料などを始めとする各種の分野において、良好な耐候性などが発現されることから、フッ素原子を含有するポリマー材料が注目されている。また、このようなポリマー材料において、フッ素原子の含有割合を増加させることにより、材料の低屈折率化を図ることが検討されている。

【0004】しかしながら、フッ素原子を含有するポリマーは、その溶解度パラメータが他の有機材料と著しく異なり、また、分子間凝集力が小さいという特性を有する。このため、ポリマー材料を調製する際に使用できる溶剤の種類が限定され、また、基材表面に被膜を形成する場合において、基材に対する密着力や被膜の硬度が低く、しかも、十分な透明性を確保することができないなどの問題を有している。これらの問題を解決するため、下記のような技術が提案されている。

(1) 特開昭61-258852号公報

フルオロオレフィンと、ビニルエーテルと、ビニルアルコキシシランとを共重合させることにより、接着性の良好なフッ素系重合体を得る方法。

(2) 特開昭62-185740号公報

アミノ基及びカルボキシ基を有するフルオロオレフィン系共重合体と、エポキシ官能性アルコキシシランと、シラノール基含有化合物とにより、耐候性及び硬化性の良好な組成物を得る方法。

(3) 特開平4-275379号公報

ヒドロキシ基及びカルボキシ基を有するフッ素含有重合体と、金属アルコキシドの加水分解縮合物とにより、耐候性、耐擦過傷性及び耐酸性の良好な自動車用の上塗り塗料を得る方法。

(4) 特開昭61-40845号公報、特開昭64-1527号公報

フッ素化アルコキシシランの加水分解物を利用して反射防止製品を作製する方法。

(5) 特開平2-19801号公報、特開平4-226177号公報

含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが溶剤に溶解されてなる組成物を低反射加工剤として使用する方法。

(6) 特開平10-147740号公報

官能基含有フッ素重合体とシラン化合物及び金属触媒により低屈折率被膜を作製する方法。

(7) 特開2000-119634号公報

フッ素シラン化合物と多官能有機珪素化合物或いはその加水分解物とをブレンドして防汚染性組成物として使用する方法。

【0005】上記のような各種の方法が提案されているが、特開昭61-258852号公報、特開昭62-185740号公報及び特開昭64-1527号公報に開示の方法では、形成された塗膜を長時間にわたって乾燥

処理する必要がある、生産効率の観点から問題がある。また、特開昭61-40845号公報及び特開平4-275379号公報に開示の技術では、高温条件下で乾燥処理を行うために、適用可能な基材の種類が制限されるという問題がある。特開平2-19801号公報に開示の技術では、組成物を構成する溶剤の種類が限定され、また、形成される被膜が十分な耐擦過傷性を有するものとならないという問題がある。特開平10-147740号公報の方法では製造工程が煩雑であり、高コストである。また屈折率も今一つ下らないという問題点があった。特開2000-119634号公報では、単にフッ素シラン化合物と多官能有機珪素化合物或いはその加水分解物とをブレンドしているだけなので、硬さや耐擦過傷性、耐候性、撥水性が得られにくく、屈折率の低下も今一つであり、また厚膜化できないなどの問題点があった。

【0006】以上のように、従来においては、基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、撥水性、防汚染性、低屈折率性及び透明性の全てについて良好な硬化被膜を効率的に形成することができる被膜形成用組成物は知られていない。

【0007】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、撥水性、防汚染性、低屈折率性及び透明性に優れた保護被膜を形成することができる被膜形成用組成物及びこの組成物の硬化被膜を有する物品を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、被膜形成用組成物として(1)フッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物又はこれと(2)シラン化合物とを過剰の水中又は含フッ素系溶媒中で加水分解・縮合反応させることにより得られた反応生成物を使用することが有効であることを知見した。

【0009】即ち、本発明者は基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、撥水性、防汚染性、低屈折率性及び透明性の全てについて良好な硬化被膜を効率的に形成することができる被膜形成用組成物について種々検討した結果、(1)フッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物又はこれと(2)シラン化合物とを過剰の水中で加水分解・縮合反応させることにより得られた反応生成物を使用したところ、基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、撥水性、防汚染性、低屈折率性及び透明性の全てについて良好な硬化被膜を得ることが可能となることを見出した。

【0010】通常異なる2種類のシラン化合物による反応物は共にアルコキシド体を用いて、少量の水により、場合によってはこれに非含フッ素系有機溶媒を加えて、加水分解・縮合反応により作製するのが常である。しか

10

20

30

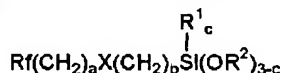
40

50

し、フッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物は加水分解速度が他のアルコキシシラン化合物よりも遅く、単に、両者を少量の水で加水分解しても、うまく共加水分解物を得ることができず、フッ化アルキル基をシロキサン中にうまく組み込むことができなかった。それ故、反応液が層分離を起こしたり、溶剤に溶解しなかったり、また膜性も悪く、屈折率も1.42以下にすることはできず、更にはうまく加水分解ができたとしても、剛直で大きなフッ化アルキル基を持つために、その疎水性を維持しながらより安定な状態を維持するためか、生成するシロキサン化合物が環状或いはかご状構造を生成し易く、これを膜にしても、ヨリやユズ肌状となり、うまくいかないという欠点があった。

【0011】そこで、本発明者は、発想を転換し、過剰の水中又は含フッ素系溶媒中でフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物とシラン化合物との加水分解・縮合反応を試みたところ、フッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物をうまく組み込むことが可能となり、それにより作製した膜は良好な造膜性や低屈折率であることを見出し、更に詳細に検討して本発明を完成させた。

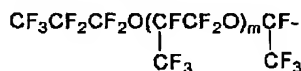
【0012】従って、本発明は、下記一般式(1)で示されるフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物又はこの式(1)のフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物と下記一般式(2)で示されるシラン化合物との混合物100重量部に対し、水200～2,000重量部の比率で加水分解・縮合反応して得られるフロロオ\*



(式中、Rfは、

【化4】

$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  又は



(nは1～20の整数、mは1以上、好ましくは1～20、特に1～10の整数)で表されるエーテル結合を1個以上含んでもよいポリフルオロアルキル基を示し、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}^3-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 又は $\text{SO}_2\text{NR}^3-$ ( $\text{R}^3$ は水素原子又は炭素数1～8のアルキル基)の1種又は2種以上の結合基を示し、 $\text{R}^1$ は炭素数1～4のアルキル基、 $\text{R}^2$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。aは0～3の整数、bは1～3の整数、cは0又は1である。)

【0015】Rfは、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 又は $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ (n, mは上記の通り)であり、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ としては、 $\text{CF}_3-$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}-$ 、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}-$ 、 $\text{C}_{12}\text{F}_{25}-$ 、 $\text{C}_{14}\text{F}_{29}-$ 、 $\text{C}_{16}\text{F}_{33}-$ 、 $\text{C}_{18}\text{F}_{37}-$ 、 $\text{C}_{20}\text{F}_{41}-$ などが挙げられる。

\*ルガノポリシロキサン樹脂を含有することを特徴とする被膜形成用組成物、及び、下記一般式(1)で示されるフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物又はこの式(1)のフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物と下記一般式(2)で示されるシラン化合物との混合物を含フッ素系溶媒中で加水分解・縮合反応して得られるフロロオルガノポリシロキサン樹脂を含有することを特徴とする被膜形成用組成物を提供する。また、本発明は、上記組成物の硬化被膜を有する物品を提供する。

10 【0013】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の被膜形成用組成物は、(1)下記式(1)のフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物又はこのシラン化合物と(2)下記式(2)のシラン化合物或いはその部分加水分解物との混合物を、過剰の水中、又は含フッ素系溶媒中で加水分解・縮合反応して得られるフロロオルガノポリシロキサン樹脂を含有するもので、基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、撥水性、防汚染性、低屈折率性及び透明性に優れた硬化被膜を形成することができるものである。

20 【0014】本発明の組成物を構成する成分(1)のフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物及び成分(2)のシラン化合物について以下に説明する。

フッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物

フッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物は、下記一般式(1)で示されるものである。

【化3】

(1)

30  $\text{Rf}(\text{CH}_2)_a\text{Si}(\text{OR}^2)_{3-c}\begin{matrix} \text{R}^1 \\ | \\ \text{c} \end{matrix}$

【0016】このような一般式(1)のアルコキシシラン化合物としては、下記のもの为例示することができる。

$\text{Rf}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

$\text{Rf}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$

$\text{Rf}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$

$\text{Rf}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

$\text{Rf}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$

$\text{Rf}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$

40  $\text{Rf}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

$\text{Rf}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$

$\text{Rf}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$

$\text{Rf}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

$\text{Rf}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$

$\text{Rf}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$

$\text{RfNH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

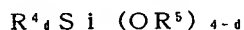
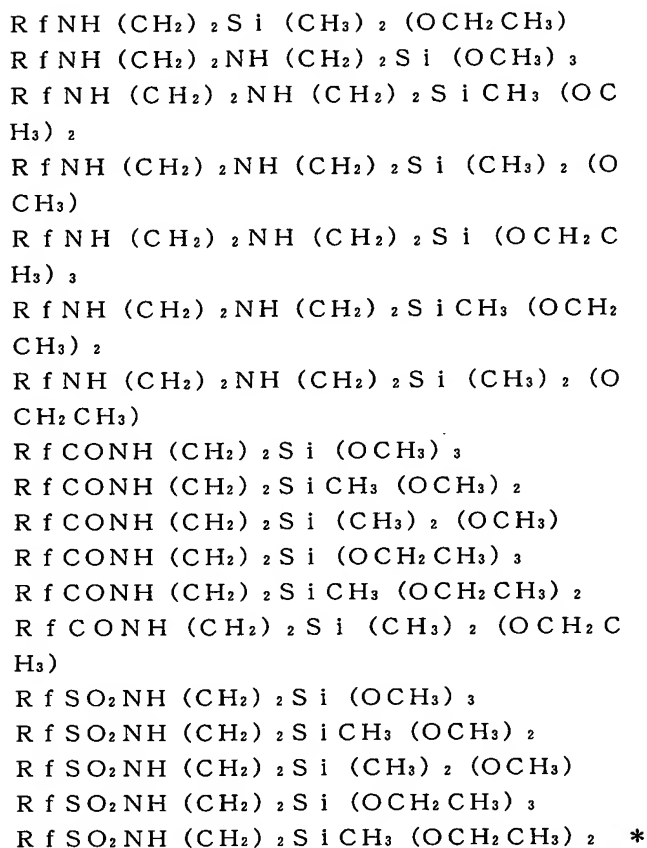
$\text{RfNH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$

$\text{RfNH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$

$\text{RfNH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

50  $\text{RfNH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$

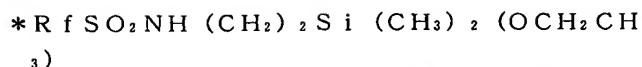
7



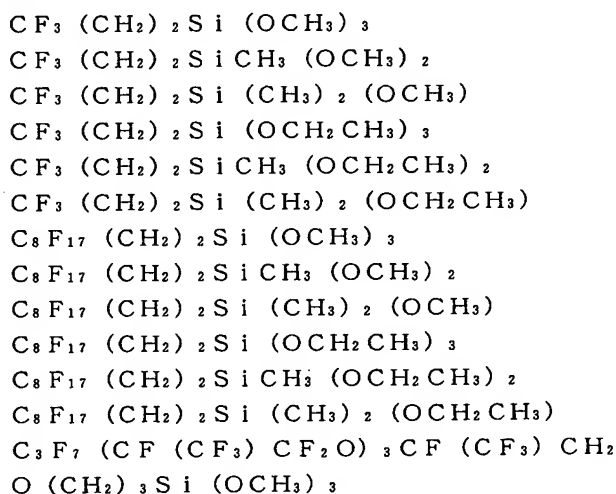
(式中、 $R^4$ は炭素数1～10の有機基、 $R^5$ は炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシアルキル基又はアシル基を示す。dは0～3、好ましくは0～2の整数である。)

【0019】ここで、 $R^4$ は炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、(メタ)アクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基置換アルキル基、アリール基、アルケニル基等のエポキシ基、(メタ)アクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基等を有する有機基を表す。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、フェネチル基などのアリール基、ビニル基、アリル基、9-デセニル基、p-ビニルベンジル基などのアルケニル基、3-グリシドキシプロピル基、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、9, 10-エポキシデシル基などのエポキシ基含有有機基、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基、 $\gamma$ -アクリロキシプロピル基などの(メタ)アクリロキシ基含有有機基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基、p-メルカプトメチルフェニルエチル基などのメルカプト基含有有機基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピル基などのアミノ基含有有機基、 $\beta$ -シアノエチル基などのシアノ基含有有機基などを例示することができる。

8



【0017】好ましいものとして下記のもの挙げられる。



これらのアルコキシシラン化合物は1種を単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。

#### 【0018】シラン化合物

シラン化合物は下記一般式(2)で示されるものである。

(2)

【0020】 $R^5$ は炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、イソプロペニル基、メトキシエチル基、アセチル基などが例示される。

【0021】これらのシラン化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -

(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -シアノエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシ又はトリアシルオキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ(2-メトキシエトキシ)シラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジイソプロペノキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジ(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルメチルジイソプロペノキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジアセトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -シアノエチルメチルジメトキシシラン等のジアルコキシシラン又はジアシルオキシシラン類；メチルシリケート、エチルシリケート、n-プロピルシリケート、n-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケート及びt-ブチルシリケート等のテトラアルコキシシラン類などを挙げることができる。

【0022】特に紫外線、電子線などで硬化させて被膜を形成させようとする場合は、アクリロイル基又はメタクリロイル基を有する有機基を持つシラン化合物が好ましく、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、スチリルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。なお、これらのシラン化合物を部分加水分解したものを使用してもよい。

【0023】更にこれらのシラン化合物或いは部分加水分解物は1種を単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0024】上記フッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物(1)とシラン化合物(2)の配合比率は、成分(1)100重量部に対し、成分(2)0~1,000重量部であることが好ましい。より好ましくは、成分(2)が0~300重量部である。この成分(2)の比率が1,000重量部を超えると、硬化被膜の低屈折率性が悪化する場合がある。なお、成分(2)を配合する場合、その効果を有効に発揮させるためには、5重量部以上配合することが好ましい。

【0025】本発明におけるフッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物とシラン化合物との加水分解・縮合反応の条件について以下に説明する。

【0026】まず、過剰の水で加水分解・縮合反応を行う場合、フッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物(1)又はこれとシラン化合物(2)との混合物100重量部に対して、水が200~2,000重量部の範囲とする。特に好ましくは300~1,000重量部である。2,000重量部よりも多いと、得られるポットイールドが小さくなり、経済的に不利である。200重量部よりも少ないと、(共)加水分解がうまくいかず、フッ化アルキル基含有シリル部位の組み込み量が低下するため、基材に対する密着性や低屈折率性が悪くなる。

【0027】この反応を行う際は、非フッ素系有機溶剤を添加して反応を行ってもよい。用いる有機溶剤の具体例としては、ジアセトンアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエン等が挙げられる。

【0028】上記フッ化アルキル基含有アルコキシシラン化合物(1)又はこれとシラン化合物(2)との加水分解・縮合反応を行う際、系内を酸性下或いはアルカリ性下で加水分解・縮合を行わせるとよい。特に好ましくはpH1~7の酸性~弱酸性下で行うのがよい。

【0029】そのために従来公知の酸性触媒或いは塩基性触媒の使用が可能である。酸性触媒としては酸性のハロゲン化水素、カルボン酸、スルホン酸、固体酸触媒などが好ましい。具体例としては塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、マレイン酸、酸性系イオン交換樹脂触媒などが挙げられる。また、塩基性触媒としてはアミン系のものが好ましい。具体例としてはアンモニア、ジメチルアミン、ジエチルアミンなどが挙げられる。

【0030】この加水分解・縮合反応は20~120℃の温度範囲で1~30時間反応させるのが好ましい。より好ましくは20~60℃で5~20時間反応を行う。

【0031】本発明のフロロオルガノポリシロキサン樹

脂が固体で生成する場合は、濾過等の常法により取り出し、乾燥することにより得ることができる。また、本発明のフロロオルガノポリシロキサン樹脂が液状の場合、そのまま分液により取り出してもよいし、この樹脂が溶解し、水に非溶解性の溶剤を用いて抽出し、溶液化してから取り出してもよい。

【0032】また、加水分解・縮合反応を含フッ素系溶媒中で行う場合、本発明において使用される含フッ素系溶媒は、非プロトン性含フッ素系溶媒とプロトン性含フッ素系溶媒がある。なお、ここでいう非プロトン性含フッ素系溶媒とは、通常の反応条件下には解離せずプロトンを生じない含フッ素系溶媒である。プロトン性含フッ素系溶媒とは含フッ素アルコールなどの解離してプロトンを生じ易い含フッ素系溶媒である。

【0033】本発明で用いる非プロトン性含フッ素系溶媒とは、通常の反応条件下には解離せずプロトンを生じない溶媒であり、非プロトン性含フッ素系溶媒は、シラン化合物を溶解できるものが好ましい。更に、成形時に溶媒が大気中に放出される場合を考慮すると、環境への配慮から非プロトン性含フッ素系溶媒は塩素原子を含有しない含フッ素系溶媒が好ましい。特に、水素原子、フッ素原子、炭素原子、酸素原子からなる含フッ素系溶媒、水素原子、フッ素原子、炭素原子、窒素原子からなる含フッ素系溶媒、又は水素原子、フッ素原子、炭素原子からなる含フッ素系溶媒であることが好ましい。また、取り扱い上の利便さから、通常は沸点が30～200℃の非プロトン性含フッ素系溶媒又はその混合物が用いられる。

【0034】非プロトン性含フッ素系溶媒の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されない。これらの非プロトン性含フッ素系溶媒は単独で又は2種以上の混合物として使用できる。

【0035】ペルフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンなどの含フッ素芳香族炭化水素類、ペルフルオロデカリン、ペルフルオロシクロヘキサン、ペルフルオロ(1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン)などの含フッ素脂環族炭化水素類、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロトリプロピルアミンなどの含フッ素アルキルアミン類、ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)などの含フッ素環状エーテル類、フッ素含有低分子量ポリエーテルなどの含フッ素ポリエーテル類、ビス(ヘプタフルオロイソプロピル)ケトンなどの含フッ素ケトン類、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロオクタノール、ペルフルオロデカン、ペルフルオロドデカン、ペルフルオロ(2, 7-ジメチルオクタノール)、3, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン、ペルフルオロ(1, 2-ジメチルヘキサン)、ペルフルオロ(1, 3-ジメチルヘキサン)、2H, 3H

ーペルフルオロペンタン、1H-ペルフルオロヘキサン、1H-ペルフルオロオクタノール、1H-ペルフルオロデカン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロヘキサン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロオクタノール、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデカン、3H, 4H-ペルフルオロ-2-メチルペンタン、2H, 3H-ペルフルオロ-2-メチルペンタンなどの含フッ素脂環族炭化水素類などが例示される。

【0036】プロトン性含フッ素系溶媒は、含フッ素アルコールなどの解離してプロトンを生じ易い含フッ素系溶媒である。シラン化合物の溶解性を上げるためなどの理由で、非プロトン性含フッ素系溶媒中にプロトン性含フッ素系溶媒を併用してもよいし、或いはプロトン性含フッ素系溶媒を単独使用してもよい。この場合、プロトン性含フッ素系溶媒はシラン化合物のアルコキシ基とアルコキシ交換を起こす可能性があり、一旦交換してしまうと加水分解されにくくなるため、プロトン性含フッ素系溶媒の種類によっては共加水分解がうまくいかないこともあるので、プロトン性含フッ素系溶媒を非プロトン性含フッ素系溶媒と併用する場合は、目的に応じてその種類や量を調整することが好ましい。

【0037】プロトン性含フッ素系溶媒を使用する場合、非プロトン性含フッ素系溶媒とプロトン性含フッ素系溶媒の混合比率は両者の合計に対してプロトン性含フッ素系溶媒0.01～50重量%が好ましく、特に0.1～30重量%が好ましい。

【0038】プロトン性含フッ素系溶媒としては含フッ素アルコールが最も好ましく、含フッ素アルコールとしては例えば以下のような化合物が使用できる。

【0039】 $(CF_3)_2CHOH$ 、 $F(CF_2)_f(CH_2)_gOH$  [ $f=1\sim12$ ,  $g=1\sim5$ ]、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_h(CH_2)_iOH$  [ $h=1\sim10$ ,  $i=1\sim5$ ]、 $F(CF(CF_3)CF_2O)_jCF(CF_3)CH_2OH$  [ $j=1\sim4$ ]。

【0040】含フッ素アルコール類以外のプロトン性含フッ素系溶媒としては、例えば含フッ素カルボン酸類、含フッ素カルボン酸アミド類、含フッ素スルホン酸類などを使用できる。具体的な化合物としては、例えば以下のような化合物が挙げられる。

【0041】トリフルオロ酢酸、ペルフルオロプロパン酸、ペルフルオロブタン酸、ペルフルオロペンタン酸、ペルフルオロヘキサン酸、ペルフルオロヘプタン酸、ペルフルオロオクタノール酸、ペルフルオロノナン酸、ペルフルオロデカン酸、3H-テトラフルオロプロパン酸、5H-オクタフルオロペンタン酸、7H-ドデカフルオロヘプタン酸、9H-ヘキサデカフルオロノナン酸、これら含フッ素カルボン酸類のアミド、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘプタデカフルオロオクタノールスルホン酸等である。

【0042】本発明におけるフッ化アルキル基含有アル



コキシラン化合物又はこれとシラン化合物との加水分解・縮合反応の条件について以下に説明する。

【0043】フッ化アルキル基含有アルコキシラン化合物(1)又はこれとシラン化合物(2)との混合物100重量部に対して、含フッ素系溶媒50~2,000重量部の範囲が好ましい。特に好ましくは100~1,000重量部である。2,000重量部よりも多いと得られるポットイールドが小さくなり、経済的に不利である。50重量部よりも少ないと、シラン化合物を含フッ素系溶媒で溶かし込むのに不十分な場合が発生し、加水分解がうまくいかなくなることがある。

【0044】この反応を行う際は、反応を阻害しない範囲で非フッ素系有機溶剤を添加して反応を行ってもよい。用いる非フッ素系有機溶剤の具体例としては、ジアセトンアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエン等が挙げられる。

【0045】上記フッ化アルキル基含有アルコキシラン化合物(1)又はこれとシラン化合物(2)との混合物の加水分解・縮合反応を行う際、系内を酸性下、或いはアルカリ性下で加水分解・縮合を行わせるとよい。そのために従来公知の酸性触媒或いは塩基性触媒の使用が可能である。酸性触媒としては酸性のハロゲン化水素、カルボン酸、スルホン酸、固体酸触媒などが好ましい。具体例としては塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、マレイン酸、酸性系イオン交換樹脂触媒などが挙げられる。また、塩基性触媒としてはアミン系のものが好ましい。具体例としてはアンモニア、ジメチルアミン、ジエチルアミンなどが挙げられる。

【0046】なお、含フッ素系溶媒中で加水分解を行う場合の水の量は、成分(1)又は成分(1)と成分(2)との合計のアルコキシ基のモル数以上であればよい。

【0047】この加水分解・縮合反応は20~120℃の温度範囲で1~30時間反応させるのが好ましい。より好ましくは20~80℃で5~20時間反応を行う。

【0048】生成して得られる本発明のプロロオルガノポリシロキサン樹脂が含フッ素系溶媒に溶解している場合は、残存水分を乾燥した後、そのまま溶液で使用してもよいし、含フッ素系溶媒を揮発させ単離して使用してもよいし、更にこれを他の非フッ素系有機溶剤に溶解したものを使用してもよい。また、本発明のプロロオルガノポリシロキサン樹脂が含フッ素系溶媒と層分離を起こした場合は、プロロオルガノポリシロキサン樹脂層をそのまま分液により取り出して使用してもよいし、更にこ

こから含フッ素系溶媒を揮発除去し、単離して使用してもよいし、更にこれを他の非フッ素系有機溶剤に溶解したものを使用してもよい。

【0049】本発明の被膜形成用組成物には、上記必須構成成分(フロロオルガノポリシロキサン樹脂)以外に、有機系或いはシリコン系のバインダー樹脂、無機微粒子、有機溶剤、紫外線吸収剤、レベリング剤などの任意成分が含まれていてもよい。以下、これらの成分につき説明する。

10 【0050】(a)無機微粒子：本発明の組成物に添加される無機微粒子としては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子などの金属酸化物微粒子が好ましく、コロイダルシリカが特に好ましい。本発明の組成物に無機微粒子を含有させることにより、形成される硬化被膜の耐擦過傷性を更に向上させることができる。

20 【0051】無機微粒子として好適なコロイダルシリカは、その平均粒子径が0.001~0.1μmであることが好ましく、更に好ましくは0.001~0.05μmとされる。コロイダルシリカの平均粒子径が0.1μmを超える場合には、調製される組成物によって形成される硬化被膜の透明性が低下する傾向がある。

30 【0052】コロイダルシリカの添加量は、上記フロロオルガノポリシロキサン樹脂100重量部あたり、固形分換算で5~80重量部であり、好ましくは10~50重量部である。コロイダルシリカの添加量が80重量部を超える場合には、調製される組成物によって形成される硬化被膜の透明性が低下する傾向がある。コロイダルシリカは、通常、分散媒中に分散された状態で使用される。ここで、分散媒としては、水及び有機溶剤を挙げることができる。コロイダルシリカの分散媒として水を使用する場合には、当該分散媒のpHが2~10、好ましくは3~7に調整されていることが好ましい。

40 【0053】コロイダルシリカの分散媒として好適な有機溶剤としては、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテルなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、酢酸エチル、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトンなどのエステル類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類を挙げることができ、これらの中で、アルコール類及びケトン類が好ましい。これら有機溶剤は、単独で又は2種以上を混合して分散媒として使用することができる。

50 【0054】このコロイダルシリカを含有させた被膜形成用組成物には、最適の耐摩耗性が得られるように、緩衝液及び硬化触媒を添加することが好ましい。

【0055】硬化触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、メタンスルホン酸のような酸触媒、水酸化ナトリウム、水

酸化カリウム、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート、アンモニア、ジメチルアミン、エチルアミン、トリエチルアミン、DBU、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、酢酸エタノールアミン、蟻酸ジメチルアニリン、安息香酸、テトラエチルアンモニウム塩、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、蟻酸ナトリウム、酢酸ベンゾイルトリメチルアンモニウム塩などのアルカリ触媒、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラブトキシジルコニウム、ジブトキシ-（ビス-2, 4-ペンタンジオネート）チタン、ジ-*i*-プロポキシ（ビス-2, 4-ペンタンジオネート）チタンテトラ-*i*-プロポキシジルコニウム、ジブトキシ-（ビス-2, 4-ペンタンジオネート）ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ（ビス-2, 4-ペンタンジオネート）ジルコニウム、アルミニウムトリイソブトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、過塩素酸アルミニウム、塩化アルミニウム、コバルトオクチレート、コバルトアセチルアセトナート、亜鉛オクチレート、亜鉛アセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナート、スズアセチルアセトナート、ジブチルスズオクチレート、ジブチルスズラウレート等が挙げられる。この硬化触媒の添加量はコロイダルシリカを含有させた被膜形成用組成物の固形分100重量部に対して0.02~0.4重量部の使用が好ましい。

【0056】また、系内のpHをシラノール基が安定に存在し易いpH2~7、特に好ましくはpH3~6に制御することが、安定性を確保する観点から好ましい。pHを調整するための緩衝剤となる酸・塩基性化合物の組み合わせ、例えば、酢酸-酢酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム-クエン酸などを添加してもよい。

【0057】(b) 有機溶剤：本発明の組成物を構成する有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、カルピトールなどのエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール類を挙げることができる。

【0058】(c) 紫外線吸収剤：本発明の被膜形成用組成物には弊害を及ぼさない範囲で通常の紫外線吸収剤を加えてもよい。無機酸化物ゾル、或いは主骨格がヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系である化合物誘導体などの有機化合物が好ましい。更に側鎖にこれら紫外線吸収剤を含有するビニルポリマーなどの重合体でもよい。具体的には酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムなどの

無機酸化物ゾルからなる無機系紫外線吸収剤、或いは、2, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-ベンジロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジエトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジプロポキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジブトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ-4'-プロポキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ-4'-ブトキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-*t*-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-4, 6-ジフェニルトリアジン、4-(2-アクリロキシエトキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノンの重合体、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールの重合体等の有機系紫外線吸収剤が例示される。なお、これらの紫外線吸収剤は2種以上併用してもよい。

【0059】本発明の組成物を基材表面にコーティングする方法としては、ディッピング法、スピンコート法、フローコート法、ロールコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法など特に限定されるものではないが、膜厚の制御を容易に行うことができることから、スプレー法及びロールコート法が好ましい。

【0060】基材表面にコーティングされた本発明の組成物による塗膜は、

(1) 基材の変形温度以下の温度でキュアーし被膜を形成する方法

(2) 紫外線により硬化させ被膜を形成する方法により形成される。

【0061】(1) 法：乾燥温度としては、通常0~300℃、好ましくは50~150℃とされ、乾燥時間としては、通常10秒~24時間、好ましくは30秒~1時間とされる。なお、本発明の組成物に硬化促進剤を添加含有させることにより、乾燥時間（硬化時間）の短縮を図ることができる。ここで、硬化促進剤の具体例としては、ジメチルアミン、酢酸エタノールアミン、蟻酸ジメチルアニリン、安息香酸、テトラエチルアンモニウム

10

20

30

40

50

塩、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、蟻酸ナトリウム、酢酸ベンゾイルトリメチルアンモニウム塩、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、アルミニウムトリイソブトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、過塩素酸アルミニウム、塩化アルミニウム、コバルトオクチレート、コバルトアセチルアセトナート、亜鉛オクチレート、亜鉛アセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナート、スズアセチルアセトナート、ジブチルスズオクチレート、ジブチルスズラウレート、アミノ

プロピルトリエトキシシラン、2-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン類等が挙げられる。

【0062】(2) 法：この方法を用いるには、本発明のフロロオルガノポリシロキサン樹脂中に(メタ)アクリロイル基或いはエポキシ基を含有していることが必須となる。このもの単独或いは硬度、基材に対する密着性、耐擦過傷性等の物性を調整すること、又は組成物の粘度、硬化性等を調整することを目的としてアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物(以下、(メタ)アクリレート化合物という)を更に添加してもよい。(メタ)アクリレート化合物の具体例はエチレンオキサイド変性フェノールの(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性フェノールの(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ノニルフェノールの(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ノニルフェノールの(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アク

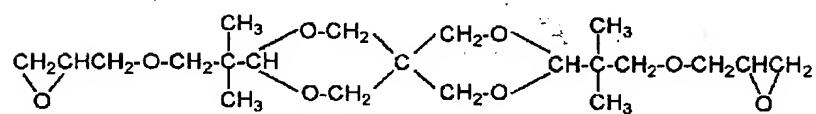
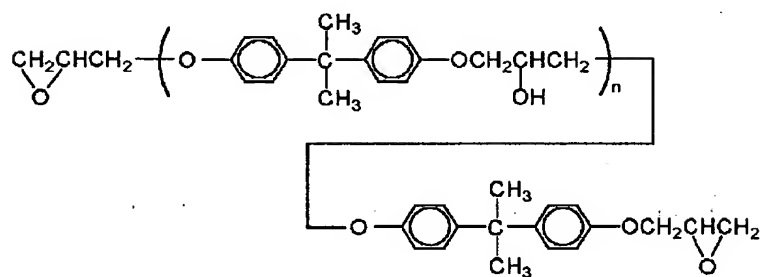
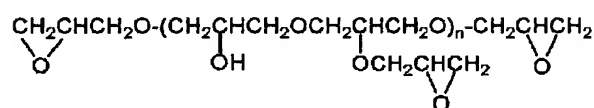
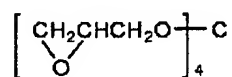
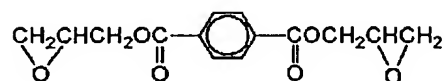
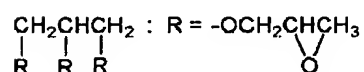
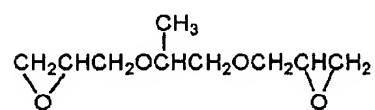
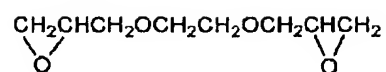
リレート等の単官能(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールのジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性水添ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアリルエーテルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、アロニックスM-6400(東亜合成株式会社製ポリエステルアクリレート)等のポリエステルアクリレート、アロニックスM-1200(東亜合成株式会社製ウレタンアクリレート)等のウレタンアクリレート、環状ヒンダードアミン構造を有する2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニルメタクリレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニルメタクリレート等が挙げられる。

【0063】また、エポキシ化合物としては、下記のもの挙げられる。

【0064】

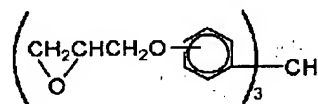
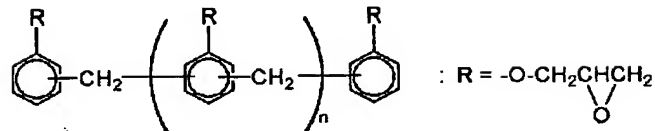
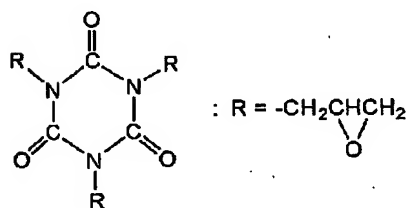
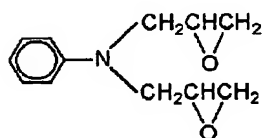
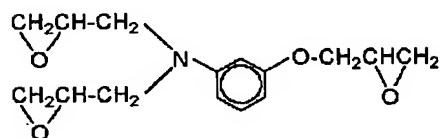
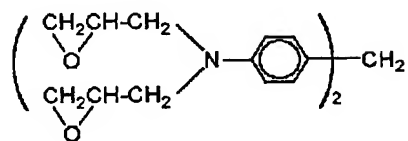
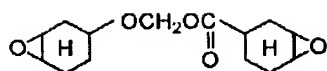
【化5】

19



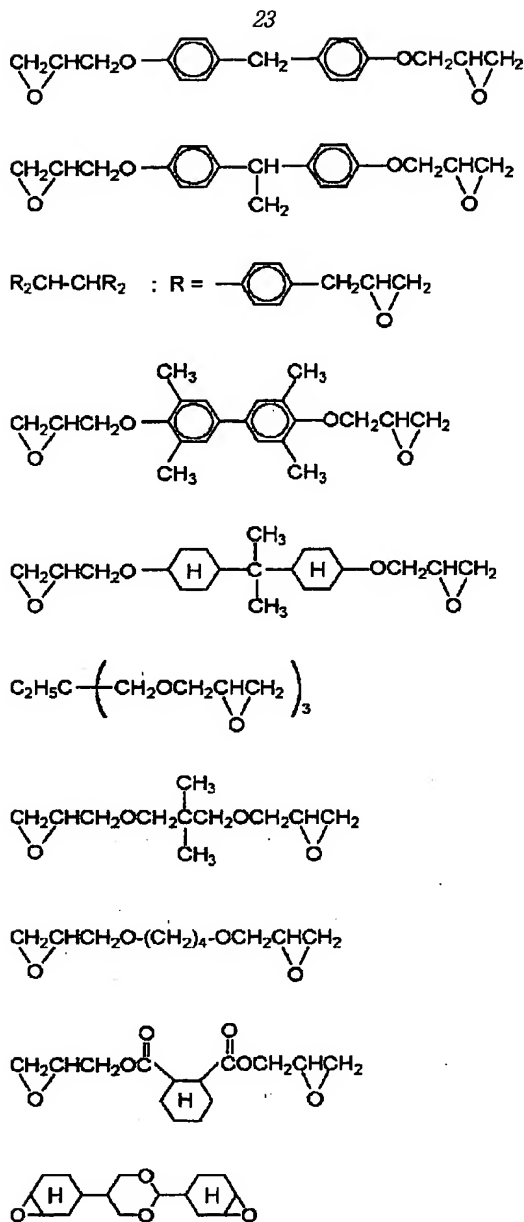
【0065】

【化6】



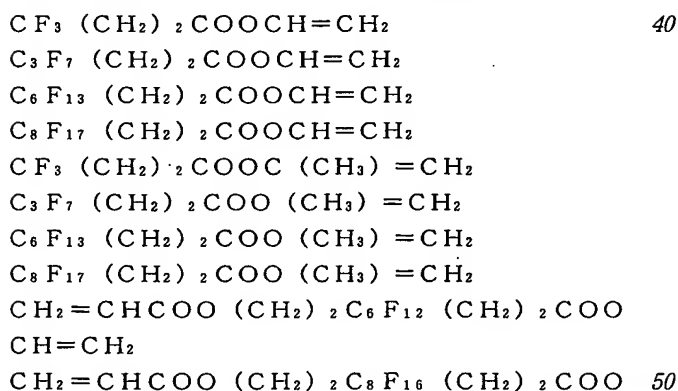
【0066】

【化7】



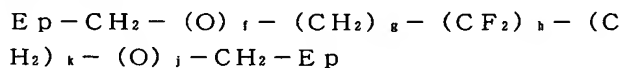
【0067】また、屈折率を更に下げる目的でフルオロアルキル基含有単官能或いは多官能性（メタ）アクリレート化合物及びフルオロアルキル基含有単官能或いは多官能性エポキシ化合物を用いてもよい。

【0068】（メタ）アクリレート化合物としては、



CH=CH<sub>2</sub>などが挙げられる。

【0069】エポキシ化合物としては、例えば、ヘキサフルオロエポキシプロパン、3-パーフルオロブチル-1, 2-エポキシプロパン、3-パーフルオロヘキシル-1, 2-エポキシプロパン、3-パーフルオロオクチル-1, 2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-3-メチルブチル）-1, 2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）-1, 2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）-1, 2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-9-メチルデシル）-1, 2-エポキシプロパン、3-（2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ）-1, 2-エポキシプロパン、3-（1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチルオキシ）-1, 2-エポキシプロパン、3-（1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチルオキシ）-1, 2-エポキシプロパン、3-（1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニルオキシ）-1, 2-エポキシプロパン等の単官能性エポキシ化合物及び下記構造式で示される多官能性エポキシ化合物類が挙げられる。



（但し、Epはエポキシ基、 $f=0\sim 1$ 、 $g=0\sim 2$ 、 $h=2\sim 12$ 、 $k=0\sim 2$ 、 $j=0\sim 1$ の整数を表す。）

【0070】なお、上記式において、hは屈折率を低減させ、硬さと低屈折率性を保持するために、4以上10以下とすることが好ましい。

【0071】その配合割合は、使用目的により異なり、特に制限されるものではないが、本発明のフロロオルガノポリシロキサン樹脂100重量部に対する（メタ）アクリレート化合物の配合割合は好ましくは5～1,000重量部であり、更に好ましくは10～300重量部である。

【0072】また、この系に光重合開始剤を添加し、光重合を行わせるのが好ましく、光重合開始剤としては、アリールケトン系光重合開始剤（例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、アルキルアミノベンゾフェノン類、ベンジル類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、ベンゾイルベンゾエート類、 $\alpha$ -アシロキシムエステル類など）、含硫黄系光重合開始剤（例えば、スルフィド類、チオキサントン類など）、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、その他の光重合開始剤がある。また、光重合開始剤はアミン類などの光増感剤と組み合わせても使用できる。

【0073】具体的な光重合開始剤としては、例えば以下の様な化合物が挙げられる。4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチルジクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチルトリクロロアセトフェノン、

ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、1-{4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-{4-(メチルチオ)フェニル}-2-モルホリノプロパン-1-オン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、9,10-フェナントレンキノン、カンファーキノン、ジベンゾスベロン、2-エチルアントラキノン、4',4''-ジエチルイソフタロフェノン、 $\alpha$ -アシロキシムエステル、フェニルグリオキシル酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドなどである。

【0074】また、エポキシ化合物の場合、重合開始剤としては、酸無水物類、アミン類、アミド類、フェノール類、(ポリ)メルカプト化合物、イミダゾール類、芳香族ジアゾニウム塩、カチオン付与系等が挙げられる。

【0075】光分解カチオン付与系としては、プロトン酸、酸性ハロゲン化金属、有機金属化合物、安定なカルボニウムイオン塩などが挙げられる。中でも光分解カチオン付与系の化合物がポットライフの長さ、硬化速度の速さから硬化に適しており、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリアリルセレノニウム塩、トリアリルピリジニウム塩、ベンジルピリジニウムチオシアネート、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、ジアルキルヒドロキシフェニルスルホニウム塩、ジアルキルヒドロキシフェニルホスホニウム塩、鉄アレン錯体等が、単独でもしくは混合して用いられる。

【0076】光重合開始剤の添加量は本発明のフロロオルガノポリシロキサン樹脂と(メタ)アクリレート化合

物の合計100重量部に対して0.01~20重量部、特に0.1~10重量部が好ましい。

【0077】本発明の組成物によって基材表面に形成される硬化被膜の膜厚は、通常0.01~5 $\mu$ mとされ、好ましくは0.05~3 $\mu$ mとされる。防汚、撥水目的で使用する場合は、より厚膜に形成するのが好ましい。

【0078】本発明の組成物による硬化被膜の屈折率は、透明樹脂からなる基材表面に形成されたときに良好な反射防止効果を発揮させるなどの観点から1.42以下であることが好ましく、更に好ましくは1.40以下、特に1.35~1.40とされる。

【0079】この硬化被膜を用いて、より反射防止性を高めるため、本発明の硬化被膜の下層にその屈折率が1.65以上となる高屈折率層を積層させるのがより好ましい。この層の屈折率を高めるため、より大きい屈折率を有する物質からなる添加剤を含有させることが好ましい。そのような添加剤としては屈折率1.5以上の金属酸化物ゾルからなる高屈折率超微粒子がある。この高屈折率金属酸化物ゾルとしては、平均粒径が1~100nm、特に1~50nmの高屈折率金属酸化物ゾルが好ましい。高屈折率金属酸化物ゾルを配合する場合、その配合量は特に限定されないが、配合する目的を十分達成するためには、高屈折率層を形成する組成物の硬化性成分100重量部に対して5~500重量部が好ましい。特に好ましくは100~250重量部である。配合量が500重量部より多いと硬化被膜にヘーズが発生するなどの問題が生じ易くなる。一方、5重量部より少ないと屈折率が高くない場合がある。

【0080】高屈折率金属酸化物ゾルは、硬化層の硬化物屈折率よりも高く、かつ屈折率1.5以上であることが、高屈折率の硬化物層の屈折率を上げる点から好ましい。具体的なものとしては、ZnO( $n=1.90$ )、TiO<sub>2</sub>( $n=2.3\sim2.7$ )、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>( $n=1.71$ )、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $n=1.87$ )、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $n=1.95$ )、ZrO<sub>2</sub>( $n=2.05$ )、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $n=1.63$ )、InとSnの混合酸化物であるITO( $n=1.95$ )、或いはTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>、ZrO-TiO<sub>2</sub>、ZrO-SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-ZrO-TiO<sub>2</sub>等の複合酸化物などの金属酸化物からなる高屈折率金属酸化物ゾルが好ましい。その他In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>などの金属酸化物ゾルなども使用できる。これら高屈折率金属酸化物ゾルは分散安定性を向上させる点から表面がシランカップリング剤等で修飾されたものでもよい。

【0081】この高屈折率硬化層を形成する硬化性樹脂としては、従来公知の有機樹脂やシリコン樹脂、例えば熱硬化性アクリル樹脂、湿気硬化性アクリル樹脂、熱可塑性アクリル樹脂、シランやシロキサンで変性したアクリル樹脂、ウレタン樹脂などを使用できるが、特に好ましくは、アルコキシシリル基を含有するアクリル系及び/又はビニル系単量体とこれら単量体との共重合可能

な他の単量体との有機共重合体を含有する組成物である。このものはアルコキシシリル基の導入により基材との接着性、低屈折率層（上記被膜形成用組成物による硬化被膜層）との密着性も向上されるし、アルコキシシリル基同士が架橋することにより、耐熱性が向上し、耐久性を付与できる。

【0082】この場合、このアルコキシシリル基を含有する単量体の含有量は0.1重量%より少ないと、耐熱性、耐久性が改良されない場合があり、また50重量%より多いと硬くなりすぎて接着性が低下する場合があるので、0.1～50重量%の範囲で含有するのが好ましい。

【0083】このアルコキシシリル基を含有するアクリル系単量体としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、3-アクリロキシメチルトリメトキシシラン、3-アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシメチルメチルジエトキシシランなどが例示されるが、これらの中で取り扱い性、架橋密度、反応性などから3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

【0084】また、このアルコキシシリル基を含有するビニル系単量体としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルビス（2-メトキシエトキシ）シラン、3-ビニロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ビニロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ビニロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-ビニロキシプロピルメチルジエトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、スチリルトリエトキシシラン、スチリルメチルジメトキシシラン、スチリルメチルジエトキシシランなどが例示されるが、これらの中で取り扱い性、反応性などからビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-ビニロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

【0085】次に、これらのアルコキシシラン（アルコ

キシシリル基を含有する単量体）と共重合可能な他の単量体としては、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレート類、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート類、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、アクリルニトリル、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、エチレングリコールジメタクリレート、また紫外線吸収剤であるベンゾトリアゾール類にメタクリル基を含有するもの、例えば2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾールなど、また光安定剤であるヒンダードアミン類にメタクリル基を含有するもの、例えば2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル-メタクリレート、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル-メタクリレートなどが例示される。なお、アルコキシシリル基と反応し得る、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどは高屈折率硬化被膜用組成物が増粘、ゲル化などの経時変化を起こすので好ましくない。

【0086】この有機共重合体は、上記したアルコキシシリル基を含有する単量体とこれと共重合し得る他の単量体との共重合体であり、この共重合はこれら単量体を含有する溶液にジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド類又はアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物から選択されるラジカル重合用開始剤を加え、加熱下に反応させることにより容易に得られる。

【0087】この有機共重合体のコーティング剤組成物（高屈折率硬化被膜用組成物）における構成比は、10重量%未満では熱可塑性となり耐熱性が低下する場合があり、また80重量%より多いと接着性が不良となる場合があるので、好適には10～80重量%の範囲が好ましい。

【0088】また、この高屈折率硬化被膜用組成物の粘度が低すぎて塗工しずらく塗膜が薄くなってしまうような場合、接着性を低下させずに、可撓性を付与する成分としてアクリル系共重合体を添加してもよい。アクリル系共重合体としては、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（ブチルメタクリレート）、ポリ（ブチルアクリレート）などのポリ（アルキルメタクリレート）、ポリ（アルキルアクリレート）或いはこれらの共重合体が例示される。これらのものは、接着性を低下させることなく高屈折率硬化被膜用組成物に可撓性を付与させるものである。これを添加する場合、高屈折率硬化被膜用組成物に対して30重量%より多く添加すると、この組成物の熱硬化性が悪化する場合があるので、この添加量は30重量%以下が望ましい。

【0089】更に、高屈折率硬化被膜用組成物に耐水性



の良好な接着性を付与したり、有機共重合体中のアルコキシシリル基と架橋させる目的で、一分子内に窒素原子及びアルコキシシリル基を含有する化合物を添加してもよい。更に詳しくは、このものは一分子内に窒素原子1個以上及びアルコキシシリル基を2個以上含有するものがより好ましい。

【0090】この成分としては、アミノ基含有アルコキシシラン、アミノ基含有ジ（アルコキシシラン）、アミド基含有アルコキシシラン、アミノ基含有アルコキシシランとエポキシ基含有アルコキシシラン及びシリル化剤との反応生成物をアミド化したもの、アミノ基含有アルコキシシランと多官能（メタ）アクリル化合物との反応生成物、アミノ基含有アルコキシシランと（メタ）アクリル化合物との反応生成物、アミノ基含有アルコキシシランと（メタ）アクリル基含有アルコキシシランとの反応生成物、ポリアミン化合物と（メタ）アクリル基含有アルコキシシランとの反応生成物、アミノ基含有アルコキシシランと多官能イソシアネート化合物との反応生成物をアミド化したもの、アミノ基含有アルコキシシランとイソシアネート基含有アルコキシシランとの反応生成物をアミド化したもの、チオール基含有アルコキシシランとイソシアネート基含有アルコキシシランとの反応生成物などが好適に使用されるが、より好ましくはアミノ基含有アルコキシシランとエポキシ基含有アルコキシシラン及びシリル化剤との反応生成物をアミド化したものが望ましい。

【0091】これらの成分として使用されるものの具体例を下記に例示する。アミノ基含有アルコキシシランとしては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-（トリメトキシシリルプロピル）アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（トリエトキシシリルプロピル）アミノプロピルトリエトキシシラン、2-（トリメトキシシリルプロピル）アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-（トリエトキシシリルプロピル）アミノエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが例示される。

【0092】アミド基含有アルコキシシランとしては、ウレイドプロピルトリメトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ウレイドプロピルメチルジメトキシシラン、ウレイドプロピルメチルジエトキシシランなどが例示される。

【0093】アミノ基含有アルコキシシランとエポキシ

基含有アルコキシシラン及びシリル化剤との反応生成物をアミド化したものは、下記の方法により製造されるものである。アミノ基含有アルコキシシランとしては上記に示したものが挙げられるが、接着性、操作性の点からN-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどが好ましい。また、ここで使用されるエポキシ基含有アルコキシシランとしては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン及び $\beta$ -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジエトキシシランなどが例示される。これらの中で反応性、操作性の点から $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジメトキシシランとすることが好ましい。

【0094】なお、ここで使用されるシリル化剤としては、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス（トリメチルシリル）ホルムアミド、N, N'-ビス（トリメチルシリル）ウレアなどが例示されるが、このものはアミノ基含有アルコキシシランとエポキシ基含有アルコキシシランとの反応により、生成するOH基を保護してOH基とアルコキシシリル基との反応を防止し、この反応生成物の経時変化を防止するためのものである。

【0095】このアミノ基含有アルコキシシランとエポキシ基含有アルコキシシラン及びシリル化剤との反応は、アミノ基含有アルコキシシランとシリル化剤との混合物にエポキシ基含有アルコキシシランを滴下し、加熱反応させればよく、アミノ基含有アルコキシシランとエポキシ基含有アルコキシシランとを反応させ、この反応生成物にシリル化剤を添加して反応させるようにしてもよい。

【0096】なお、この反応におけるアミノ基含有アルコキシシランとエポキシ基含有アルコキシシランの配合比は、エポキシ基/アミノ基（=N-H）のモル比が0.3未満では1分子中の架橋に関与するアルコキシ基の数が少なすぎて硬化性が弱くなるし、分子全体の広がりがなくなり、面接着性が弱くなって接着性が劣るおそれがあり、これが1.2を超えるようになると、後述するアミド化においてアミド化し得る=N-H基が殆どなくなって耐水接着性が悪くなるおそれがあるので、0.3~1.2の範囲とすることが好ましい。

【0097】更に、この成分はこの反応生成物をアミド化したものとされるが、このアミド化は酢酸クロリド、

10

20

30

40

50

酢酸プロミド、プロピオン酸クロリド、無水酢酸、酢酸イソプロペニル、ベンゾイルクロリドなどで例示されるカルボン酸の酸ハロゲン化物、酸無水物、酸イソプロペニルエステル化合物と反応させればよい。

【0098】なお、高屈折率硬化被膜用組成物におけるこの成分の添加量は、上記に示した有機基共重合体100重量部に対して0.5～20重量部含有することが好ましい。20重量部を超えて添加すると、架橋密度が高くなりすぎて、得られる被膜の硬度が高くなって逆に接着性が不良となる場合がある。

【0099】上記高屈折率硬化被膜用組成物には、弊害を及ぼさない範囲で通常の紫外線吸収剤を加えてもよい。この場合、上記の有機基共重合体と相溶性が良好な有機系紫外線吸収剤が好ましい。特に、主骨格がヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系である化合物誘導体が好ましい。更に側鎖にこれら紫外線吸収剤を含有するビニルポリマーなどの重合体でもよい。具体的には、2, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ベンジロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジエトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジプロポキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジブトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ-4'-プロポキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ-4'-ブトキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-t-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-4, 6-ジフェニルトリアジン、4-(2-アクリロキシエトキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノンの重合体、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールの重合体等が例示される。なお、これらの有機系紫外線吸収剤は2種以上併用してもよい。

【0100】上記高屈折率硬化被膜用組成物は、溶剤により希釈されて使用してもよい。この溶剤としては、ジアセトンアルコール、プロピレングリコールモノメチル

エーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエン等が挙げられる。特に、高屈折率硬化被膜用組成物は、通常、上記溶剤で希釈され、上記有機基共重合体の5～10重量%の溶液として使用される。

【0101】必要に応じ、従来のコーティング剤に用いられる公知の添加剤、例えばレベリング剤などを配合しても差し支えない。更に、塗膜の平滑化を図るため、フッ素系或いはシリコン系の界面活性剤を添加してもよい。また、この塗膜の硬化を促進させるために架橋硬化触媒を添加してもよい。

【0102】この高屈折率硬化被膜用組成物に金属酸化物ゾルを添加した溶液を予め清浄化したプラスチックフィルム等の基材の表面に塗布し、上記希釈溶剤を室温或いは加熱下で蒸発させて厚さ0.01～1μm、好ましくは0.05～0.5μmの塗膜を形成させるようにすればよい。

【0103】この高屈折率硬化被膜層を形成するためにこの組成物を塗工する手段も特に制限されず、公知又は周知の方法を採用できる。例えば、ディップ法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法等の方法を採用できる。

【0104】本発明の被膜形成用組成物或いはこれと上記高屈折率硬化被膜用組成物とにより被覆される基材としては、プラスチック、ガラス、セラミックスなどからなる透明基材を挙げることができ、特に、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、トリメチルペンテン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、(メタ)アクリロニトリル、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロースなどの透明樹脂からなる基材が好ましい。透明基材の屈折率は1.40以上であることが好ましい。なお、この明細書において、「屈折率」の値は、ナトリウムD線を光源とし、アッペ屈折率計によって測定される値(測定温度20℃)をいうものとする。

【0105】

【実施例】以下、合成例、及び実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において%は重量%、部は重量部、本明細書中における平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(以下、GPCという)によるポリスチレン換算の数平均分子量を

示す。また、使用した含フッ素系溶媒は以下の略号とする。

MXHF : m-キシレンヘキサフルオライド

PBTF : ペルフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン

HFN : 1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノナール

#### 【0106】＜反応縮合物の合成＞

〔合成例1〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、イオン交換水230g、35%塩酸0.2gを仕込み、攪拌しているところに、  
 $C_8F_{17}(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$   
 で示されるヘプタデカフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン100g(0.176モル)を仕込んだ滴下ロートにより1時間で滴下した。そのまま18時間室温下に反応させたところ、白色固体状物が析出していた。これを濾過し、イオン交換水によりpHが6~7になるまで洗浄し、減圧下60℃で3時間乾燥させ、白色粉末状樹脂101gを得た。このものの融点は102~105℃であった。また、このもののGPCによる分子量は約2,000であった。

〔0107〕〔合成例2〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、イオン交換水230g、28%アンモニア水16.4gを仕込み、攪拌しているところに、  
 $C_8F_{17}(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$   
 で示されるヘプタデカフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン100g(0.176モル)を仕込んだ滴下ロートにより1時間で滴下した。そのまま18時間室温下に反応させたところ、白色グリース状物が析出していた。これを濾過し、イオン交換水によりpHが6~7になるまで洗浄し、減圧下60℃で3時間乾燥させ、やや粘性のある白色固体状樹脂97gを得た。このものの融点は38℃であった。また、このもののGPCによる分子量は約2,200であった。

〔0108〕〔合成例3〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、イオン交換水230g、35%塩酸0.2gを仕込み、攪拌しているところに、  
 $CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$   
 で示されるトリフロロプロピルトリメトキシシラン100g(0.459モル)を仕込んだ滴下ロートにより1時間で滴下した。そのまま18時間室温下に反応させたところ、2層分離していた。これを分液し、下層をボウ硝により乾燥させたところ、やや粘性のある液状樹脂61gを得た。このもののGPCによる分子量は約1,500であった。また、このものの屈折率は1.3764であった。

〔0109〕〔合成例4〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、イオン交換水

230g、35%塩酸0.2gを仕込み、攪拌しているところに、

$C_8F_{17}(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

で示されるヘプタデカフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン50g(0.088モル)、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン41.2g(0.176モル)を仕込んだ滴下ロートにより1時間で滴下した。そのまま18時間室温下に反応させたところ、白色グリース状物が析出していた。これを濾過し、イオン交換水によりpHが6~7になるまで洗浄し、減圧下60℃で3時間乾燥させ、やや粘性のある白色固体状樹脂65gを得た。このもののGPCによる分子量は約2,200であった。

〔0110〕〔合成例5〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、イオン交換水276g、35%塩酸0.2gを仕込み、攪拌しているところに、

$CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

で示されるトリフロロプロピルトリメトキシシラン40g(0.18モル)、

$C_8F_{17}(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

で示されるヘプタデカフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン20g(0.035モル)、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン15g(0.064モル)、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン5g(0.023モル)及びテトラエトキシシラン40g(0.192モル)を仕込んだ滴下ロートにより1時間で滴下した。そのまま18時間室温下に反応させたところ、2層分離していた。これにメチルイソブチルケトン165gを添加し、混合したものを分液し、上層をボウ硝により乾燥させた。固形分が29%のメチルイソブチルケトン溶液231gを得た。このもののGPCによる分子量は約2,300であった。

〔0111〕〔合成例6〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、イオン交換水230g、35%塩酸0.2gを仕込み、攪拌しているところに、

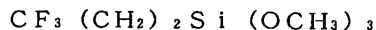
$CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

で示されるトリフロロプロピルトリメトキシシラン64g(0.293モル)、

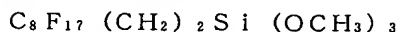
$C_8F_{17}(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

示されるヘプタデカフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン16g(0.028モル)、及びテトラエトキシシラン20g(0.096モル)を仕込んだ滴下ロートにより1時間で滴下した。そのまま18時間室温下に反応させたところ、2層分離していた。これにメチルイソブチルケトン148gを添加し、混合したものを分液し、上層をボウ硝により乾燥させた。固形分が27%のメチルイソブチルケトン溶液207gを得た。このもののGPCによる分子量は約2,500であった。

【0112】〔合成例7〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、イオン交換水230g、35%塩酸0.2gを仕込み、攪拌しているところに、

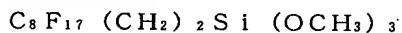


で示されるトリフロロプロピルトリメトキシシラン64g(0.293モル)、



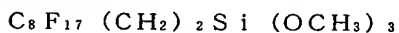
で示されるヘプタデカフロロオクチルエチルトリメトキシシラン16g(0.028モル)、及びメチルトリメトキシシラン11.8g(0.086モル)を仕込んだ滴下ロートにより1時間で滴下した。そのまま18時間室温下に反応させたところ、2層分離していた。これにメチルイソブチルケトン14.7gを添加し、混合したものを分液し、上層をボウ硝により乾燥させた。固形分が27%のメチルイソブチルケトン溶液232g得た。このもののGPCによる分子量は約1,800であった。

【0113】〔合成例8〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、



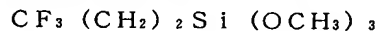
で示されるヘプタデカフロロオクチルエチルトリメトキシシラン100g(0.176モル)、MXHF100gを仕込み、攪拌しているところに、0.25規定の酢酸水溶液4.8gを仕込んだ滴下ロートにより5分間で滴下した。そのまま3時間室温下に反応させ、引き続き80℃で2時間反応させた。反応液にボウ硝を加え、乾燥し、これを濾過し、減圧下MXHFを揮発させ、透明液状樹脂99gを得た。このもののGPCによる分子量は約1,900であった。また、屈折率は1.3645であった。

【0114】〔合成例9〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、



で示されるヘプタデカフロロオクチルエチルトリメトキシシラン100g(0.176モル)、MXHF30g及びPBTF70gを仕込み、攪拌しているところに、0.25規定の酢酸水溶液4.8gを仕込んだ滴下ロートにより5分間で滴下した。そのまま3時間室温下に反応させ、引き続き80℃で2時間反応させた。反応液にボウ硝を加え、乾燥し、これを濾過し、減圧下MXHF、PBTFを揮発させ、透明液状樹脂99gを得た。このもののGPCによる分子量は約2,000であった。また、屈折率は1.3642であった。

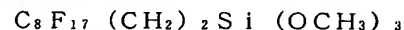
【0115】〔合成例10〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、



で示されるトリフロロプロピルトリメトキシシラン100g(0.459モル)、MXHF90g及びHFN100gを仕込み、攪拌しているところに、0.25規定の酢酸水溶液12.4gを仕込んだ滴下ロートにより5分

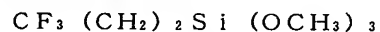
間で滴下した。そのまま3時間室温下に反応させ、引き続き80℃で2時間反応させた。反応液にボウ硝を加え、乾燥し、これを濾過し、減圧下MXHF、HFNを揮発させ、やや粘性のある透明液状樹脂60gを得た。このもののGPCによる分子量は約1,800であった。また、屈折率は1.3760であった。

【0116】〔合成例11〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、



10 10で示されるヘプタデカフロロオクチルエチルトリメトキシシラン50g(0.088モル)、γ-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン41.2g(0.176モル)、MXHF30g及びPBTF70gを仕込み、攪拌しているところに、0.25規定の酢酸水溶液7.1gを仕込んだ滴下ロートにより5分間で滴下した。そのまま3時間室温下に反応させ、引き続き80℃で2時間反応させた。反応後、反応液は2層分離していた。これを分液し、上層をボウ硝により乾燥させた。これを濾過し、減圧下MXHF、PBTFを揮発させ、透明液状樹脂67gを得た。このもののGPCによる分子量は約2,200であった。また、屈折率は1.3733であった。

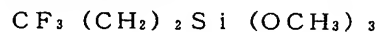
【0117】〔合成例12〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、



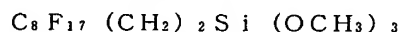
30 30で示されるトリフロロプロピルトリメトキシシラン40g(0.18モル)、  

$$\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
 で示されるヘプタデカフロロオクチルエチルトリメトキシシラン20g(0.035モル)、γ-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン15g(0.064モル)、γ-アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン5g(0.023モル)、テトラエトキシシラン40g(0.192モル)、HFN100gを仕込み、攪拌しているところに、0.25規定の酢酸水溶液25.2gを仕込んだ滴下ロートにより10分間で滴下した。そのまま3時間室温下に反応させ、引き続き80℃で2時間反応させた。反応後、反応液は均一透明液であった。HFNを揮発させ、透明液状樹脂51gを得た。このもののGPCによる分子量は約2,400であった。また、屈折率は1.3711であった。

【0118】〔合成例13〕攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.5リットルフラスコに、



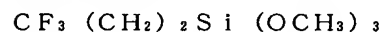
で示されるトリフロロプロピルトリメトキシシラン64g(0.293モル)、



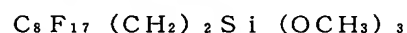
50 50で示されるヘプタデカフロロオクチルエチルトリメトキシシラン16g(0.028モル)、テトラエトキシシラン20g(0.096モル)、及びMXHF100g

を仕込み、攪拌しているところに、0.1規定の塩酸水溶液 11.3 g を仕込んだ滴下ロートにより 7 分間で滴下した。そのまま 3 時間室温下に反応させ、引き続き 80℃で 2 時間反応させた。反応後、反応液は 2 層分離していた。これを分液し、上層をボウ硝により乾燥させた。これを濾過し、減圧下 MXHF を揮発させ、透明液状樹脂 55 g を得た。このものの GPC による分子量は約 2,600 であった。また、屈折率は 1.3670 であった。

【0119】〔合成例 14〕 10 攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 0.5 リットルフラスコに、



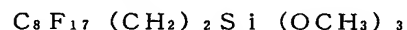
で示されるトリフロロプロピルトリメトキシシラン 64 g (0.293 モル)、



で示されるヘプタデカフロロオクチルエチルトリメトキシシラン 16 g (0.028 モル)、及びメチルトリメトキシシラン 11.8 g (0.086 モル)、MXHF 30 g 及び PBTf 70 g を仕込み、攪拌しているところに、0.25 規定の酢酸水溶液 11.0 g を仕込んだ滴下ロートにより 7 分間で滴下した。そのまま 3 時間室温下に反応させ、引き続き 80℃で 2 時間反応させた。反応後、反応液は 2 層分離していた。これを分液し、上層をボウ硝により乾燥させた。これを濾過し、減圧下 MXHF を揮発させ、透明液状樹脂 55 g を得た。このものの GPC による分子量は約 2,000 であった。また、屈折率は 1.3650 であった。

【0120】〔合成例 15〕 (比較例)

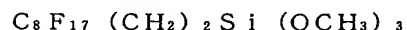
攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 0.5 リットルフラスコに、



で示されるヘプタデカフロロオクチルエチルトリメトキシシラン 32 g (0.056 モル)、メチルイソブチルケトン 112 g 及び 0.25 N の酢酸水溶液 3.0 g を仕込み、80℃まで加熱により内温を上昇させ、そのまま 5 時間反応させたところ、微濁溶液を得た。このものの固形分濃度は 19.5% であった。GPC をみると未反応の原料が観測された。

【0121】〔合成例 16〕 (比較例)

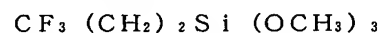
攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 0.5 リットルフラスコに、



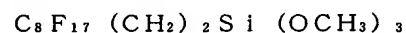
で示されるヘプタデカフロロオクチルエチルトリメトキシシラン 32 g (0.056 モル)、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 26.2 g (0.112 モル)、メチルイソブチルケトン 186 g 及び 0.25 N の酢酸水溶液 9.0 g を仕込み、80℃まで加熱により内温を上昇させ、そのまま 5 時間反応させたところ、微濁溶液を得た。このものの固形分濃度は 19.0% であった。GPC をみると未反応の原料が観測された。

【0122】〔合成例 17〕 (比較例)

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 0.5 リットルフラスコに、



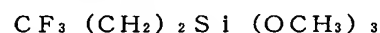
で示されるトリフロロプロピルトリメトキシシラン 40 g (0.18 モル)、



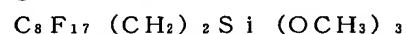
で示されるヘプタデカフロロオクチルエチルトリメトキシシラン 20 g (0.035 モル)、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 15 g (0.064 モル)、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン 5 g (0.023 モル) 及びテトラエトキシシラン 40 g (0.192 モル)、メチルイソブチルケトン 283 g 及び 0.25 N の酢酸水溶液 26 g を仕込み、80℃まで加熱により内温を上昇させ、そのまま 5 時間反応させたところ、微濁溶液を得た。このものの固形分濃度は 18.0% であった。GPC をみると未反応の原料が観測された。

【0123】〔合成例 18〕 (比較例)

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 0.5 リットルフラスコに、



で示されるトリフロロプロピルトリメトキシシラン 64 g (0.293 モル)、



で示されるヘプタデカフロロオクチルエチルトリメトキシシラン 16 g (0.028 モル)、及びメチルトリメトキシシラン 11.8 g (0.086 モル)、メチルイソブチルケトン 253 g 及び 0.25 N の酢酸水溶液 22 g を仕込み、80℃まで加熱により内温を上昇させ、そのまま 5 時間反応させたところ、微濁溶液を得た。このものの固形分濃度は 19.0% であった。GPC をみると未反応の原料が観測された。

【0124】＜アルコキシシリル基含有の有機共重合体の合成＞

〔合成例 19〕 攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 0.5 リットルフラスコに  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 20 g、メチルメタクリレート 60 g、エチルアクリレート 5 g、酢酸ビニル 5 g、グリジルメタクリレート 10 g、エチレングリコールジメタクリレート 0.2 g 及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.5 g 並びに溶剤としてジアセトンアルコール 20 g、エチレングリコールモノメチルエーテル 80 g を仕込み、窒素気流下にて 80~90℃で 5 時間攪拌した。得られたアルコキシシリル基を含有する有機共重合体溶液の粘度は 43,600 cSt、またその共重合体中のアルコキシシリル基含有量は 20% であった。

【0125】〔合成例 20〕 合成例 19 の  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 20 g を 10 g に、

メチルメタクリレート 60 g を 70 g に代えた以外は合成例 19 と同様に合成してアルコキシシリル基を含有する有機共重合体溶液を作製した。得られたアルコキシシリル基を含有する有機共重合体溶液の粘度は 40, 60 c s t、またその共重合体中のアルコキシシリル基含有量は 10 % であった。

【0126】 [合成例 21] 合成例 19 の  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 20 g をビニルトリメトキシシラン 20 g に代えた以外は合成例 19 と同様に合成してアルコキシシリル基を含有する有機共重合体溶液を作製した。得られたアルコキシシリル基を含有する有機共重合体溶液の粘度は 39, 700 c s t、またその共重合体中のアルコキシシリル基含有量は 20 % であった。

【0127】 <分子内に窒素原子とアルコキシシリル基を含有する化合物の合成>

[合成例 22] 攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 2.0 リットルフラスコに N-2- (アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン 222 g とシリル化剤としてのヘキサメチルジシラザン 242 g を仕込んで窒素気流下に 120℃ に加熱し、ここに  $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 496 g を滴下して反応させ、120℃ で 5 時間加熱攪拌したのち、低沸点分を減圧下 100℃ で除去したところ、粘度 1, 38.7 c s t、屈折率 1.4618、比重 1.048 の粘稠な化合物 862 g が得られた。

【0128】 次いでこの反応生成物 862 g とトルエン 862 g を攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 2.0 リットルフラスコに仕込み、窒素気流下に室温でここに無水酢酸 141 g を滴下して反応させ、110℃ で 2 時間加熱攪拌したのち、50℃ でメタノール 141 g を滴下し、50℃ で 1 時間加熱攪拌し、次いで減圧下に 100℃ で低沸点分を除去し、高粘稠な化合物を得た。この化合物の赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、3,000  $\text{cm}^{-1}$  以上の領域に OH 基或いは NH 基に起因する吸収は認められず、1,650  $\text{cm}^{-1}$  にアミド基に起因する強い吸収が認められた。

【0129】 以下、実施例と比較例を示す。なお、実施例及び比較例に用いた本発明の縮合物及びその加水分解物、有機共重合体等の略号は以下の通りである。

<縮合物及びその加水分解物>

FS-1: 合成例 1 の反応生成物

FS-2: 合成例 2 の反応生成物

FS-3: 合成例 3 の反応生成物

FS-4: 合成例 4 の反応生成物

FS-5: 合成例 5 の反応生成物

FS-6: 合成例 6 の反応生成物

FS-7: 合成例 7 の反応生成物

FS-8: 合成例 8 の反応生成物

FS-9: 合成例 9 の反応生成物

FS-10: 合成例 10 の反応生成物

FS-11: 合成例 11 の反応生成物

FS-12: 合成例 12 の反応生成物

FS-13: 合成例 13 の反応生成物

FS-14: 合成例 14 の反応生成物

FS-15: 合成例 15 の反応生成物

FS-16: 合成例 16 の反応生成物

FS-17: 合成例 17 の反応生成物

FS-18: 合成例 18 の反応生成物

10 <アルコキシシリル基含有の有機共重合体>

Pol-1: 合成例 19 の反応生成物

Pol-2: 合成例 20 の反応生成物

Pol-3: 合成例 21 の反応生成物

<分子内に窒素原子とアルコキシシリル基を含有する化合物>

NSi-1: ウレイドプロピルトリエトキシシラン

NSi-2: 合成例 22 の反応生成物

【0130】 また、実施例中の各種物性の測定及び評価は以下の方法で行った。

(1) 鉛筆硬度

JIS K5400 に準じて測定した。

(2) 耐候性試験

被膜が形成された基材の各々について、フェードメータ

[スガ試験機 (株) 製] による耐候性促進試験を行い、1,000 時間後における光沢の保持率 (%) を測定した。評価は、光沢保持率が 90 % 以上である場合を「○」、89~60 % である場合を「△」、59 % 以下である場合を「×」とした。

(3) 耐擦過傷性試験

30 ASTM 1044 に準拠し、テーパー磨耗試験機にて磨耗輪 CS-10F を装着し、荷重 500 g 下で 1,000 回転後の曇価を測定した。テーパー磨耗性 (%) は (試験後の曇価) - (試験前の曇価) で示した。

(4) 硬化被膜の密着性

JIS K5400 に準拠し、サンプルをカミソリの刃で 1 mm 間隔の縦横 11 本ずつ切り目を入れて 100 個の基盤目をつくり、市販セロテープ (登録商標) をよく密着させた後、90 度手前方向に急激に剥がした時、被膜が剥離せずに残存したます目数 (X) を X/100 で表示した。

(5) 透明性

被膜の全面が均一な透明性を有している場合を「○」、透明性が損なわれた部分が認められる場合を「×」とした。

(6) 屈折率

膜厚 30~50  $\mu\text{m}$  のフィルムを作製し、このフィルムについてアッペ屈折率計により測定した (測定温度 20℃)。

(7) 反射率

50 分光光度計にて測定された硬化被膜基材表面の視感平均

反射率。

(8) 撥水性

接触角測定装置を用いて、被膜上に水滴を落とし、水の接触角を測定した。

(9) 耐汚染性

被膜上に赤マジックインキ（登録商標）で直線を引き、乾いた布で拭き取り、その状況により耐汚染性を評価した。

◎：線を引き、拭き取りを10回以上繰り返しても軽く擦っただけで拭き取れる。

○：線を引き、拭き取りを繰り返しても拭き取れるが、かすかに跡が残る。

△：強く擦らないと拭き取れず、繰り返すと拭き取れなくなる。

×：全く拭き取れない。

【0131】【実施例、比較例】

(1) 被膜形成用組成物の調製

合成例1～18で作製した縮合物、メチルエチルケトン分散コロイダルシリカ（固形分30%）、多官能アクリレート：トリメチロールプロパントリアクリレート、フッ化アルキル基含有アクリレート：C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>（CH<sub>2</sub>）<sub>2</sub>COOCH=CH<sub>2</sub>、光重合開始剤：2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、硬化触媒：蟻酸ナトリウムなどを混合し、固形分が15%になるようにジアセトンアルコールにて調整して、組成物a～tを表1、2に示したように調製した。

(2) 高屈折率硬化被膜用組成物の調製

合成例19～22で作製した組成物、平均分子量15万のポリメチルメタクリレート、高屈折率金属酸化物ゾル：屈折率2.70のTiO<sub>2</sub>のメチルエチルケトンゾル\*30

	被膜形成用組成物									
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
縮合物、或いは加水分解物	FS-4 100部	FS-5 100部	FS-5 100部	FS-1 100部	FS-2 100部	FS-3 100部	FS-6 100部	FS-7 100部	FS-11 100部	FS-12 100部
メチルエチルケトン分散コロイダルシリカ	-	-	10部	-	-	-	-	-	-	-
トリメチロールプロパントリアクリレート	10部	5部	10部	-	-	-	-	-	10部	5部
フッ化アルキル基含有アクリレート	-	5部	-	-	-	-	-	-	-	5部
光重合開始剤 (2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン)	5部	5部	5部	-	-	-	-	-	5部	5部
硬化触媒（蟻酸ナトリウム）	-	-	-	0.05部	0.05部	0.05部	0.05部	0.05部	-	-

【0136】

※40※【表2】

	被膜形成用組成物									
	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t
縮合物、或いは加水分解物	FS-12 100部	FS-8 100部	FS-9 100部	FS-10 100部	FS-13 100部	FS-14 100部	FS-15 100部	FS-16 100部	FS-17 100部	FS-18 100部
メチルエチルケトン分散コロイダルシリカ	10部	-	-	-	-	-	10部	-	10部	-
トリメチロールプロパントリアクリレート	10部	-	-	-	-	-	-	5部	10部	-
フッ化アルキル基含有アクリレート	-	-	-	-	-	-	-	5部	5部	-
光重合開始剤 (2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン)	5部	-	-	-	-	-	-	5部	5部	-
硬化触媒（蟻酸ナトリウム）	-	0.05部	0.05部	0.05部	0.05部	0.05部	0.05部	-	-	0.05部

【0137】

50 【表3】

\*ル（平均粒径50nm）などを混合し、有機共重合体の固形分が10%になるようにジアセトンアルコールにて調整して、組成物A～Eを表3に示したように調製した。

【0132】(3) 表面被覆形成物の作製

(2)の高屈折率硬化被膜用組成物を塗布する場合は、表面を清浄化した透明樹脂板（或いはフィルム）に硬化塗膜として1～3μmになるようにフローコーティング法にて塗布し、約120℃にて約30分間硬化させる。

10 その上に(1)の被膜形成用組成物を塗布する場合は、硬化塗膜として0.1～0.5μmになるようにバーコートコーティング法にて塗布する。

【0133】その後、紫外線で硬化させる場合は高圧水銀灯を用いて200mJ/cm<sup>2</sup>を3回繰り返して硬化させる。熱硬化をさせる場合は、80℃の熱風循環オーブン中で5分間保持し硬化させる。或いは(2)の高屈折率硬化被膜用組成物を塗布しない場合は、表面を清浄化した透明樹脂板（或いはフィルム）に硬化塗膜として0.1～0.5μmになるようにバーコートコーティング法にて塗布する。その後、紫外線で硬化させる場合は高圧水銀灯を用いて200mJ/cm<sup>2</sup>を3回繰り返して硬化させる。熱硬化をさせる場合は、80℃の熱風循環オーブン中で5分間保持し硬化させる。

【0134】使用した透明樹脂板は0.5mmのPC樹脂、フィルムは50μmのPETフィルムを用いて行った。このようにして得られた塗膜の物性評価結果を表4及び表5に示した。

【0135】

【表1】



	高屈折率硬化被膜用組成物				
	A	B	C	D	E
有機共重合体	Pol-1 100部	Pol-1 100部	Pol-1 100部	Pol-2 100部	Pol-3 100部
ホリメチルシクロレート	-	-	20部	20部	20部
NSi	-	NSi-1 20部	NSi-1 20部	NSi-2 20部	NSi-2 20部
TiO <sub>2</sub> ゾル	80部	30部	30部	30部	30部

\*【0138】

【表4】

\*

(PC樹脂板)

	被膜形成 用組成物	高屈折率 硬化被膜 用組成物	鉛筆 硬度	耐候性	耐擦過 傷性	密着性	透明性	屈折率	反射率 (%)	吸水率 (%)	耐汚 染性
実施例1	a	-	H	○	8	100/100	○	1.38	2.0	105	◎
実施例2	b	-	H	○	8	100/100	○	1.37	2.0	101	◎
実施例3	c	-	H	○	9	100/100	○	1.39	2.0	101	◎
実施例4	d	-	H	○	8	100/100	○	1.38	2.0	102	◎
実施例5	e	-	H	○	8	100/100	○	1.39	2.5	101	○
実施例6	f	-	H	○	7	100/100	○	1.39	2.5	102	◎
実施例7	g	-	H	○	7	100/100	○	1.39	2.0	101	○
実施例8	h	-	H	○	8	100/100	○	1.39	2.0	101	○
実施例9	a	A	H	○	7	100/100	○	-	1.2	105	◎
実施例10	a	C	H	○	7	100/100	○	-	1.2	103	◎
実施例11	d	B	2H	○	7	100/100	○	-	1.8	104	◎
実施例12	f	D	H	○	7	100/100	○	-	1.8	102	○
実施例13	g	E	H	○	7	100/100	○	-	1.5	102	◎
実施例14	h	D	H	○	9	100/100	○	-	1.6	102	◎
実施例15	i	-	H	○	8	100/100	○	1.37	1.5	105	◎
実施例16	j	-	2H	○	9	100/100	○	1.37	1.5	102	◎
実施例17	k	-	H	○	9	100/100	○	1.39	2.0	101	◎
実施例18	l	-	H	○	8	100/100	○	1.38	2.0	101	◎
実施例19	m	-	H	○	8	100/100	○	1.39	2.0	102	○
実施例20	n	-	H	○	7	100/100	○	1.38	2.5	102	◎
実施例21	o	-	2H	○	9	100/100	○	1.39	2.0	101	○
実施例22	p	-	2H	○	8	100/100	○	1.38	2.0	102	○
実施例23	i	A	2H	○	8	100/100	○	-	1.2	105	◎
実施例24	i	C	2H	○	8	100/100	○	-	1.2	104	◎
実施例25	l	B	2H	○	8	100/100	○	-	1.5	104	◎
実施例26	n	D	H	○	7	100/100	○	-	1.8	105	○
実施例27	o	E	2H	○	8	100/100	○	-	1.2	103	◎
実施例28	p	D	H	○	9	0/100	○	-	1.2	105	◎
比較例1	q	-	B	×	40	0/100	×	1.46	15	84	×
比較例2	r	-	B	×	45	0/100	×	1.45	11	90	△
比較例3	s	-	B	×	45	0/100	×	1.45	18	87	×
比較例4	t	-	B	×	45	0/100	×	1.45	20	85	×
比較例5	q	A	B	×	45	0/100	×	-	9.0	85	×
比較例6	r	D	B	×	45	0/100	×	-	11	86	×
比較例7	t	E	B	×	35	0/100	×	-	10	90	△

【0139】

【表5】



(PET 7 (1/4))

	被膜形成 用組成物	高屈折率 硬化被膜 用組成物	鉛筆 硬度	耐候性	耐擦過 傷性	密着性	透明性	屈折率	反射率 (%)	撥水性 (°)	耐汚 染性
実施例 1	a	-	H	○	8	100/100	○	1.38	2.0	103	◎
実施例 2	b	-	H	○	8	100/100	○	1.37	2.0	101	◎
実施例 3	c	-	H	○	8	100/100	○	1.39	2.0	101	◎
実施例 4	d	-	H	○	8	100/100	○	1.38	2.0	102	◎
実施例 5	e	-	H	○	7	100/100	○	1.39	2.5	101	○
実施例 6	f	-	H	○	7	100/100	○	1.39	2.5	102	◎
実施例 7	g	-	H	○	7	100/100	○	1.39	2.0	101	◎
実施例 8	h	-	H	○	8	100/100	○	1.39	2.0	101	◎
実施例 9	a	A	H	○	7	100/100	○	-	1.2	105	◎
実施例 10	a	C	H	○	7	100/100	○	-	1.2	103	◎
実施例 11	d	B	2H	○	7	100/100	○	-	1.8	104	◎
実施例 12	f	D	H	○	7	100/100	○	-	1.8	102	○
実施例 13	g	E	H	○	8	100/100	○	-	1.5	102	◎
実施例 14	h	D	H	○	9	100/100	○	-	1.5	102	◎
実施例 15	i	-	H	○	8	100/100	○	1.37	1.5	105	◎
実施例 16	j	-	2H	○	8	100/100	○	1.37	1.5	102	◎
実施例 17	k	-	H	○	8	100/100	○	1.39	2.0	101	◎
実施例 18	l	-	H	○	8	100/100	○	1.38	2.0	101	◎
実施例 19	m	-	H	○	8	100/100	○	1.39	2.0	102	○
実施例 20	n	-	H	○	7	100/100	○	1.38	2.5	102	◎
実施例 21	o	-	2H	○	8	100/100	○	1.39	2.0	101	○
実施例 22	p	-	2H	○	8	100/100	○	1.38	2.0	102	○
実施例 23	i	A	2H	○	8	100/100	○	-	1.2	105	◎
実施例 24	i	C	2H	○	8	100/100	○	-	1.2	104	◎
実施例 25	l	B	2H	○	8	100/100	○	-	1.5	104	◎
実施例 26	n	D	H	○	7	100/100	○	-	1.8	105	○
実施例 27	o	E	2H	○	8	100/100	○	-	1.2	103	◎
実施例 28	p	D	H	○	9	0/100	○	-	1.2	105	◎
比較例 1	q	-	B	×	40	0/100	×	1.46	15	84	×
比較例 2	r	-	B	×	45	0/100	×	1.45	11	90	△
比較例 3	s	-	B	×	45	0/100	×	1.45	18	87	×
比較例 4	t	-	B	×	45	0/100	×	1.45	20	85	×
比較例 5	q	A	B	×	45	0/100	×	-	9.0	85	×
比較例 6	r	D	B	×	45	0/100	×	-	11	86	×
比較例 7	t	E	B	×	35	0/100	×	-	10	90	△

## 【0140】

【発明の効果】本発明の組成物によれば、ガラス、セラミックス、金属及びプラスチックなど各種基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、防汚染性、撥水性、反射防止性能に優れ、屈折率が低くて透明な硬化被膜を効率

的に形成することができる。本発明の組成物は、耐候性を必要とする外装用塗料、ハードコート材、防湿コート材、反射防止コート材として好適に用いることができ、ガラス、プラスチックなどの透明な基材を被覆して光学部品を構成するコート材として特に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>C 09 D 5/00  
5/16

識別記号

F I

C 09 D 5/00  
5/16

テマコード\* (参考)

Z

(72) 発明者 浅井 光雄

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72) 発明者 佐藤 和治

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

F ターム(参考) 4J035 BA01 BA03 BA11 BA13 CA072  
CA102 CA112 CA132 CA142  
CA16N CA161 CA182 CA192  
CA202 CA262 EA01 EB02  
GA08 GB02 LA03 LB01  
4J038 DL071 DL081 DL111 GA01  
GA02 GA06 GA09 GA13 LA02  
NA03 NA05 NA07 NA11 NA12  
NA19